

N-unsymmetrisch substituierte Borazinderivate, 1. Mitt.

Von

A. Meller und R. Schlegel

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. März 1965)

Die Darstellung von N-unsymmetrisch substituierten Borazinderivaten durch Umsetzung eines Gemisches von Ammoniumchlorid und Methylammoniumchlorid mit BCl_3 wird beschrieben. Die entstehenden 2,4,6-Trichlorborazinderivate werden in 2,4,6-Alkylborazine übergeführt und diese getrennt. Eine der Nebenreaktionen wird durch die Umsetzung von 2,4,6-Trichlorborazin mit CH_3MgBr , wobei 2,4,6-Trimethylborazin und 2,4,6,4'6'-Pentamethylbiberazinyll-1,2' erhalten wurden, untersucht. IR-Zuordnungen für die beiden letztgenannten Verbindungen werden gegeben.

N-unsymmetrically substituted borazines were prepared by reacting a mixture of ammonium chloride and methylammonium chloride with BCl_3 . The 2,4,6-chloroborazine derivatives have been alkylated and separated. 2,4,6-Trimethylborazine and 2,4,6,4'6'-pentamethylbiberazinyll-1,2' were obtained by Grignard-methylation of 2,4,6-chloroborazine, and IR assignments were made.

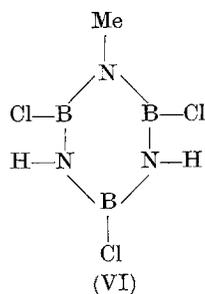
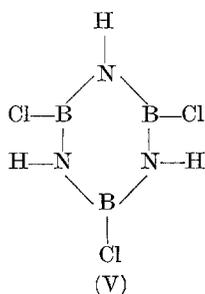
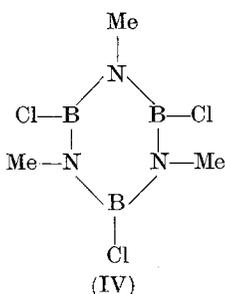
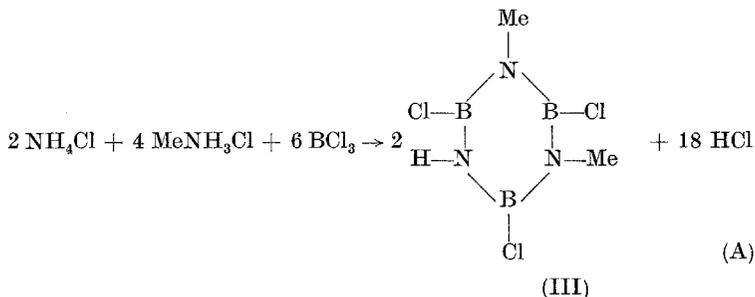
Monomere N-unsymmetrisch substituierte Borazinderivate sind bisher erst in zwei Arbeiten beschrieben worden^{1, 2}; 1,2,4,6-Tetramethylborazin (I) und 1,2,3,4,6-Pentamethylborazin (II) wurden durch Pyrolyse eines Gemisches von Trimethylbor-Ammoniak- und -Methylamin-Addukten dargestellt. Versuche zur Herstellung von N-unsymmetrisch substituierten Borazinen aus Borechlorid und einem Gemisch von Ammoniumchlorid und Alkylammoniumchlorid analog der Darstellung symmetrischer Borazine

¹ H. I. Schlesinger, D. M. Ritter und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1296 (1938).

² R. I. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. **1**, 93 (1962).

nach dem von *Brown* und *Laubengayer*³ angegebenen Verfahren sind noch nicht beschrieben worden.

Es ist zu erwarten, daß bei der Reaktion



auch die symmetrischen Derivate — 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin (IV), 2,4,6-Trichlorborazin (V) sowie 1-Methyl-2,4,6-trichlorborazin (VI) — entstehen. Eine Destillation des Gemisches der 2,4,6-Chlorborazinderivate scheint nicht ratsam, da B-Chlorborazinderivate, welche Wasserstoff an den Stickstoffatomen tragen, leicht kondensieren^{3, 4, 5}. Durch Grignard-Alkylierung werden jedoch aus den B-Chlorborazinderivaten die entsprechenden thermisch stabilen B-Alkylborazine erhalten^{6, 7}. Bei der Grignard-Alkylierung von Borazinverbindungen, die Wasserstoff am Stickstoff tragen, treten ebenfalls Nebenreaktionen auf, die zu kondensierten Borazinen führen⁸.

Die Umsetzung von 2,4,6-Trichlorborazin mit 3 Äquivalenten Methylmagnesiumbromid lieferte 30% 2,4,6-Trimethylborazin (VII) und 25% 2,4,6,4'6'-Pentamethylbiborazinyl-1,2' (VIII).

³ C. A. Brown und A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3699 (1955).

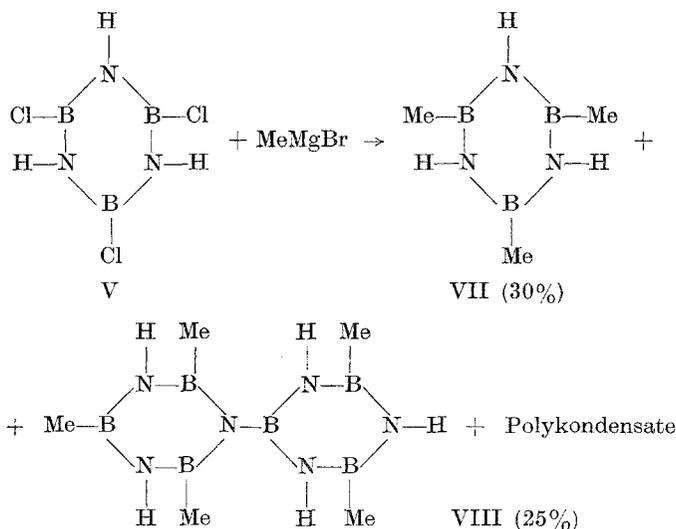
⁴ A. Meller, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).

⁵ A. Meller, R. Schlegel und V. Gutmann, Mh. Chem. **95**, 1564 (1964).

⁶ G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

⁷ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

⁸ J. J. Harris, J. Org. Chem. **26**, 2155 (1961).



Durch fraktionierte Kristallisation des Produktes aus (A) wurde die Hauptmenge von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin entfernt, der Chlorgehalt der Restmenge bestimmt und mit der berechneten Menge Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Bei der Destillation konnten neben geringen Mengen von Hexamethylborazin zusammen etwa 20% (bezogen auf die eingesetzten Hydrochloride) an 1,2,4,6-Tetramethylborazin (I) und 1,2,3,4,6-Pentamethylborazin (II) isoliert werden. Ferner wurden verschiedene unlösliche bzw. höher siedende Kondensationsprodukte festgestellt, von denen jedoch nur (VIII) identifiziert wurde. Die relativ geringe Ausbeute an gewünschtem Reaktionsprodukt dürfte bedingt sein durch die verschiedenen Löslichkeiten von Methylammoniumchlorid bzw. Ammoniumchlorid in Chlorbenzol und die dadurch bevorzugte Bildung symmetrischer Reaktionsprodukte sowie durch die Kondensationstendenz von N—H-Borazinen sowohl direkt — solange die Boratome noch mit Chlor substituiert sind — als auch bei der Grignardierung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

2,4,6-Trichlorborazin: Das Handelsprodukt wurde, wie früher beschrieben⁴, durch Hochvakuumsublimation gereinigt.

2,4,6-Trimethylborazin (VII): 2 Mol CH_3MgBr , gelöst in 1700 ml Äther, wurden sehr langsam unter heftigem Rühren zu einer Lösung von 123 g 2,4,6-Trichlorborazin in 400 ml Benzol zugetropft. Nach 24 Stdn. wurde aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und das Lösungsmittelgemisch über eine kleine Kolonne abdestilliert, wobei mehrmals filtriert werden mußte, um das ausfallende Magnesiumsalz zu entfernen. Der Rückstand wurde über

Tabelle 1. IR-Spektren von 2,4,6-Trimethylborazin (VII) und 2,4,6,4'6'-Biborazinyl-1,2' (VIII)

Zuordnung	(VIII)	(VII)	Zuordnung
v-NH	3435 s	3440 s	v-NH
v-CH ₃	{ 2942 m 2900 sh 2860 sh }	{ 2942 m 2900 sh }	v-CH ₃
B—N-Ringschw. und δ-CH ₃ asymm.	{ 1478 sh 1460 es }	{ 1615 vw 1484 sh 1471 es 1459 sh }	B—N-Ringschw. und δ-CH ₃ asymm.
v-B—N exocyclisch	1408 ss		
δ-CH ₃ symm.	{ 1328 ss 1312 ss 1300 sh 1195 vw 1180 vw 1153 w 1117 vw }	{ 1335 s 1300 w }	δ-CH ₃ symm.
δ-N—H	1078 w	1082 w	δ-N—H
v-B—C(H ₃)	890 s	{ 892 ss 785 w 722 ss 675 w }	v-B—C(H ₃)
out of plane def.	{ 717 s 675 w }	{ 722 ss 675 w }	out of plane def.

es = extrem stark; ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; sh = Schulter

eine 20 cm lange Füllkörperkolonne destilliert, wobei 24,5 g 2,4,6-Trimethylborazin (VII, Ausb. 30%, Sdp. 129°, Schmp. 31,5°) und 20 g 2,4,6,4'6'-Pentamethylbiborazinyl-1,2' (VIII) (Ausb. 25%, Sdp. 236°, Schmp. 67°) erhalten wurden.

C₅H₂₀B₆N₆ (VIII). Ber. C 26,20, H 8,80, N 36,70.
Gef. C 26,15, H 8,60, N 36,40.

1,2,4,6-Tetramethylborazin (I) und 1,2,3,4,6-Pentamethylborazin (II)

In eine Suspension von 107 g NH₄Cl und 270 g CH₃NH₃Cl in 3 l Chlorbenzol wurden unter starkem Rühren und allmählichem Erhitzen während 5 Stdn. insgesamt 740 g BCl₃ eingeleitet. Der Kühler des Reaktionskolbens war dabei mit einem durch festes CO₂ gekühlten Kopf versehen. Nach Einleiten des BCl₃ wurde noch 2 Stdn. gekocht, wobei das überschüssige BCl₃ am Kühlerkopf zurückfloß. Hierauf wurde der Trockeneiskühler entfernt, HCl und das überschüssige BCl₃ durch 30stdg. Kochen ausgetrieben. Das Chlorbenzol wurde so weit abgedampft, bis das ausfallende Kristallinat, welches abgesaugt wurde, erste Anzeichen einer v-NH-Schwingung bei 3440 cm⁻¹ zeigte. Hierauf wurde die verbleibende Lösung im Hochvak. vom Chlorbenzol befreit, der Chlorgehalt des Rückstandes potentiometrisch bestimmt und zu seiner benzol. Lösung die dem Chlorgehalt entsprechende Menge von 1,5 Mol CH₃MgBr in 1,7 l Äther langsam unter Rühren zugesetzt. Nach 12stdg. Stehen

wurde zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Lösungsmittelgemisch wurde über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert, wobei mehrfach vom ausfallenden Magnesiumsalz filtriert werden mußte. Bei der Destillation über eine 30 cm hohe Füllkörperkolonne wurden 12 g 1,2,4,6-Tetramethylborazin (I) (Sdp. 156—161°) und 17 g 1,2,3,4,6-Pentamethylborazin (II) (Sdp. 182—190°) erhalten.

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Flüssigkeitsschicht auf einem Perkin-Elmer Infracord 237 registriert und entsprechen genau den Angaben von *Wagner* und *Bradford*².

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.